第 29 卷 第 12 期 材 料 研 究 学 报 Vol. 29 No. 12
2015 年 12 月 CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH December 2015

化学侵蚀后砂浆力学特性的劣化及其细观结构损伤定量化方法*

韩铁林[1,2] 师俊平[2] 陈蕴生[1,2] 党 硕[1,2] 苏 鹏[1,2]

1. 西安理工大学 岩土工程研究所 西安 710048
2. 西安理工大学土木建筑工程学院 西安 710048

摘 要 研究了在不同水化学环境下砂浆试样力学特性劣化及其微细观结构损伤的演化, 并探讨其力学特性劣化的细观机制。结果表明, 化学腐蚀后试样峰值前的塑性变形有所增大。溶液对试样的化学腐蚀作用越强其塑性变形越大, 并具有明显的时间阶段性。腐蚀后试样塑性变形的变化, 间接地反映了化学溶液对砂浆试样的腐蚀程度。提出无损量测方法计算不同腐蚀时间段内砂浆试样的孔隙率, 并基于其孔隙率的变化建立了新的损伤变量。研究发现, 砂浆试样的化学损伤程度与其物理力学参数之间的一致性比较明显。这说明, 用基于化学腐蚀产生的次生孔隙率建立的损伤变量定量描述试样微细观结构的化学损伤程度及其物理力学特性随化学损伤的演化过程, 是合理的。

关键词 无机非金属材料, 砂浆, 化学腐蚀, 细观化学损伤变量, 塑性变形

分类号 TU430 文章编号 1005-3093(2015)12-0921-10

Salt Solution Attack Induced Mechanical Property Degradation and Quantitative Analysis Method for Evolution of Meso-structure Damages of Mortar

HAN Tielin[1,2**] SHI Junping[2] CHEN Yunsheng[1,2] DANG Shuo[1,2] SU Peng[1,2]

1. Institute of Rock and Soil Mechanics, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China

2. School of Civil Engineering and Architecture, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China

*Supported by National Natural Science Foundation of China Nos. 51269024 & 11302167.

Manuscript received March 23, 2015; in revised form May 13, 2015.

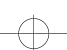
**To whom correspondence should be addressed, Tel: (029)83293863, E-mail: s3050210133@163.com

ABSTRACT The meso-structure evolution of mortar may certainly induce a significant effect on its macroscopic mechanical properties. Herewith, the mechanism concerning the mechanical property degradation and the evolution of corrosion induced meso-structure damages of mortar were studied after immersion in different salt solutions. The experimental results show that after corrosion in salt solutions, the plastic deformation of mortar increased; and the stronger is the corrosion attack, the larger is the plastic deformation of the mortar; however which is an obvious time dependent process. Thus the degree of plastic deformation may be a reflection of the corrosion degree of mortar. A method based on nondestructive inspection was proposed to predict the variation of mortar porosity versus corrosion time, and then a new parameter for describing the damages was proposed . The present study revealed that after immersion in salt solutions the corrosion attack induced damage degree of mortar is closely related to its physical and mechanical parameters, which proves that the proposed method for quantitative analysis of the evolution of meso-structure damages is reasonable.

KEY WORDS inorganic non-metallic materials, mortar specimen, chemical erosion, meso-chemical damage variable, plastic deformation

随着经济的迅速发展, 环境污染日益严重。在雨水和地下水中各种侵蚀性离子使混凝土、砂浆等材料在服役过程中受到复杂水化学溶液的腐蚀, 严重影响土木工程的耐久性。这种情况引起了工程界和学术界的关注, 已经成为当今土木工程领域的前

* 国家自然科学基金51269024和11302167资助项目。
2015年3月23日收到初稿; 2015年5月13日收到修改稿。
本文联系人: 韩铁林



沿性基础课题之一。

近年来, 关于水化学环境对混凝土等基材的研究受到国内外学者的广泛关注, 取得了许多研究成果[1-17]。借助EDAX、扫描电镜以及SEM等微观检测仪器可发现, 酸性化学溶液对浸泡在其中的砂浆等材料的腐蚀作用十分复杂[1-4]。谢绍东等[5, 6]通过喷淋、周期性浸泡两种方法来模拟酸雨对砂浆试样强度和孔隙结构等的影响规律, 发现经酸雨腐蚀后砂浆试样的矿物组分流失, 使试样的强度降低。同时, 试样强度的劣化程度与矿物组分CaO和SO_3/CaO的比值成二元线性关系。酸雨对砂浆的影响是H^+和SO_4^{2-}共同作用的结果, H^+侵蚀引起砂浆中水化产物的溶解腐蚀, SO_4^{2-} 则引起膨胀性腐蚀。霍润科等[7, 8] 研究了在酸性环境条件下砂浆试样的物理性质及其波速特性受酸性化学溶液腐蚀影响。宁宝宽等[9]研究了不同化学溶液对砂浆试样的强度和应力-应变关系的影响。郑楠[10]对不同化学溶液腐蚀后砂浆试样的强度特性和变形特性变化规律进行了试验研究, 并提出了化学腐蚀后砂浆试样强度的计算模型。杨凯等[11] 研究了不同酸性条件下砂浆试样的质量与强度等物理性能, 分析了矿物掺合料和SO_4^{2-}离子浓度对砂浆试样耐酸性的影响。但是, 这些研究主要针对化学溶液对水泥砂浆宏观力学特性及其物理特性等方面, 并未研究腐蚀后砂浆的结构变化。

文献[12, 13]研究了酸性化学溶液对砂浆试样表面结构的化学腐蚀损伤效应。杨凯等[12]对不同水泥砂浆试样的耐酸性进行了试验研究, 并分析了探讨酸性溶液对砂浆试样腐蚀机理。他们发现: 化学腐蚀引起试样表层的结构发生变化, 使其孔隙率增加, 最终导致试样的力学性能劣化; 陈梦城等[13]通过干湿循环来模拟酸雨对砂浆表面化学腐蚀损伤影响的试验, 发现酸雨对砂浆的腐蚀作用是由表至里的化学腐蚀过程。宋志刚等[14]对稀硫酸侵蚀砂浆的作用机制进行试验研究, 并以边界层理论为基础建立了耗酸速度的侵蚀模型。但是, 对化学腐蚀后砂浆试样微细观结构损伤效应及其定量化方面的研究不多。化学溶液对砂浆试样的腐蚀作用在微观上表现为引起其成分及内部微细观结构发生改变, 试样的孔隙率的增大, 在宏观上主要表现为力学参数发生不同程度的劣化。试样宏观力学参数的劣化是其内部微细观结构损伤变化的外部表现, 而试样的内部损伤是其宏观力学参数劣化的内在原因。基于此, 本文研究不同酸性、不同浓度的硫酸盐溶液及不同化学成分的溶液对砂浆试样力学特性的影响, 提出无损探伤的方法来计算不同腐蚀时间段内砂浆试样的孔隙率, 并分析化学腐蚀作用对其微细观结构的影响效应; 同时, 基于化学腐蚀后试样孔隙的变化建立化学损伤变量, 探讨砂浆试样微细观结构化学损伤定量化研究方法。

1 实验方法

实验中使用型号为WDT—1500的多功能材料试验机, 由轴向加载系统、围压加载系统、横向剪切系统、声波检测系统、计算机控制与量测统5个部分组成, 最大轴向力为1500 kN, 最大围压80 MPa, 轴向、径向变形测量范围分别为0-10 mm和0-5 mm。

用型号为RSM-SY5的声波检测仪测试纵波波速, 换能器频率50 kHz, 试验数据由RSM-SY5型瞬态数字信号记录处理仪记录。

用PHS-3C酸度计测量溶液的pH值, 仪器的测量范围: pH 0- 14, -1400- +1400 mV, 自动极性显示。溶液中溶出的Ca^{2+}、Mg^{2+}和Fe(Fe^{3+}、Fe^{2+})离子浓度采用TAS-990原子吸收分光光度计测量。

实验用砂浆试样组成的质量比为c(灰)∶s(砂)∶w(水)=1∶2∶0.5, 水泥为陕西秦岭P.O32.5, 砂料为西安浐河砂。将原料进行水洗烘干处理, 对砂粒粒径级配进行严格的控制, 以保证砂浆试件所用骨料的均匀性。所用砂粒骨料粒径级配及其重量比为ϕ1(0.16-0.315 mm)∶ϕ2(0.315-0.63 mm)∶ϕ3(0.63-1.25 mm):ϕ4(1.25-2.50 mm)= 5%∶30%∶40 %∶25%。铸模一次成型, 加工成直径为50mm长度为100 mm的圆柱形状砂浆试样, 养护 24 h 脱模, 然后在养护箱内(20℃, 湿度 90 %)养护 28 d 后, 取出自然风干。

为了在模拟中分析和探讨不同酸碱性、不同浓度的硫酸盐溶液及不同化学成分的溶液对砂浆力学特性的影响, 实验中分别配置了浓度为0.01 mol/L的Na_2SO_4、$NaHCO_3$两种溶液; 配置了浓度分别为0.01, 0.1, 0.5 mol/L 的Na_2SO_4溶液, 分析研究溶液浓度对砂浆的影响; 同时, 为了测得不同pH值(本文配置了pH=1、3、7、9)对砂浆试样的影响, 用HNO_3和NaOH试剂调节0.01 mol/L 的Na_2SO_4溶液的pH值; 并以pH=7蒸馏水对砂浆试样的影响为参考。

2 结果和讨论

从试验开始计时, 测量浸泡240 d不同水化学溶液的pH值及其溶出的进行测量Ca^{2+}、Mg^{2+}和Fe(Fe^{3+}和Fe^{2+})离子浓度, 得到不同水化学溶液的物理参数随腐蚀时间的变化规律。

2.1 溶液pH值的变化

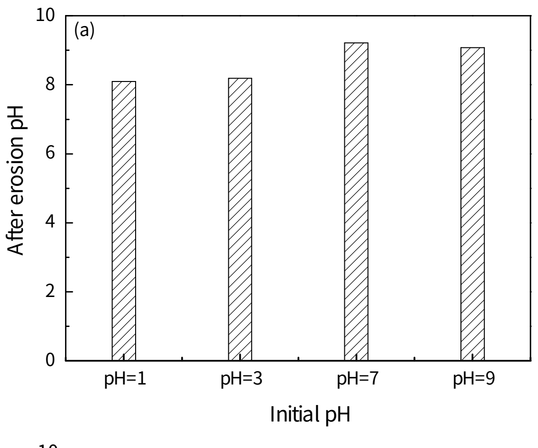
浸泡240 d后各种水化学环境下化学溶液pH值的变化规律, 如图1所示。无论哪种水化学溶液, 随着水岩之间化学腐蚀时间的延长溶液的pH值均呈现出弱碱性。即在相对封闭的化学环境中, 随着时间的推移, 由于水岩之间的腐蚀作用溶液的酸碱度均趋于自平衡。其原因是, 随着浸泡时间的延长溶液中氢离子逐渐减少; 试验选用的硅酸盐水泥水化水解后生成硅酸二钙等矿物, 这些矿物水化作用后生成大量的氢氧化钙。氢氧化钙也是导致溶液呈现碱性的原因。同时一些水化产物如水化铝酸钙等矿物也呈碱性, 最终导致浸泡后化学溶液呈现碱性。

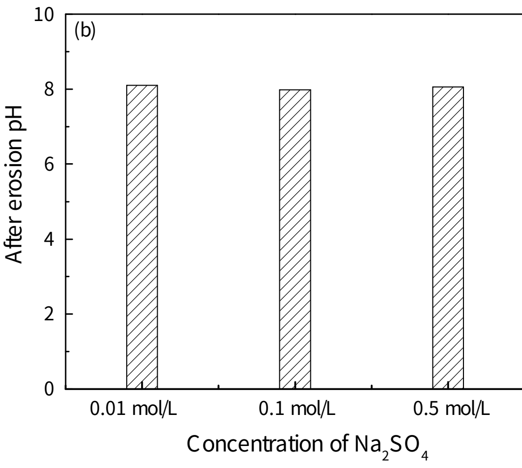
2.2 化学溶液物理参数的变化规律

浸泡240 d后各种水化学环境下化学溶液溶出Ca^{2+}、Mg^{2+}和$Fe(Fe^{3+}+Fe^{2+})$离子浓度的变化规律, 如图2−5所示。由图2−5可见, 水岩经过之间一系列的水化学作用后溶液中溶出的Ca^{2+}、Mg^{2+}和$Fe(Fe^{3+}+Fe^{2+})$离子浓度均有所增大。在相同的条件下, 化学溶液酸性越强则水岩之间的化学反应越剧烈, 其溶出离子浓度越大; SO_4^{2-}浓度越大, 溶出的Ca^{2+}、Mg^{2+}和$Fe(Fe^{3+}+Fe^{2+})$离子浓度越大。

图4表明: 在相同的化学腐蚀时间段内, SO_4^{2-}溶液中溶出的Ca^{2+}、Mg^{2+}和$Fe(Fe^{3+}$、$Fe^{2+})$离子浓度均高于HCO_3^-溶液。这说明, 溶液的化学成分对砂浆的腐蚀作用不同, 在相同的条件下SO_4^{2-}对砂浆的腐蚀作用比HCO_3^-强。

从图5可以看出, 中性化学溶液浸泡后, 溶液中溶出的Ca^{2+}、Mg^{2+}和$Fe(Fe^{3+}$、$Fe^{2+})$离子浓度亦有所增





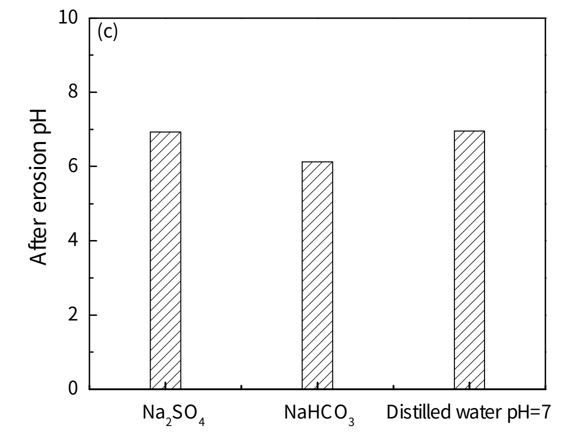
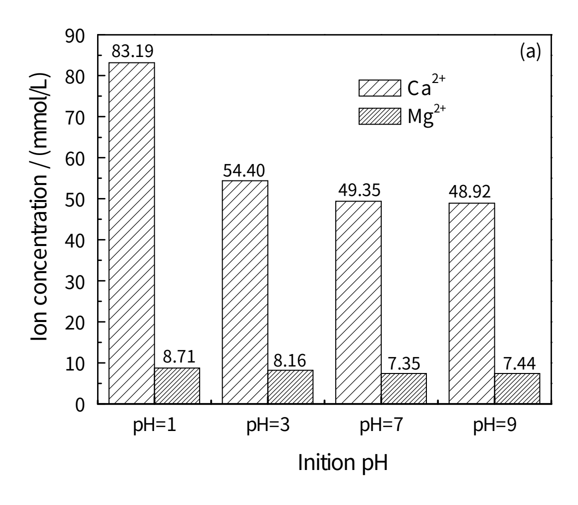


图1 不同化学溶液pH值变化的柱状图

Fig.1 Histogram of variation of pH value for different chemical solution conditions (a) effect of pH, (b) effect of concentration, (c) effect of chemical compositions



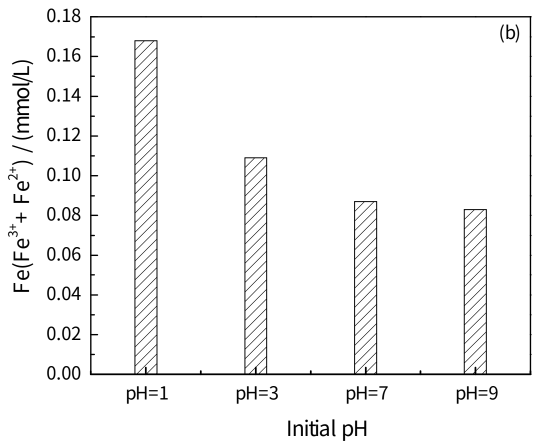
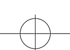
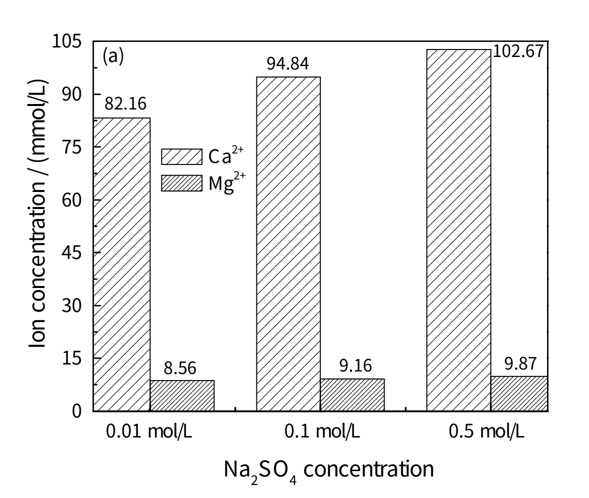


图2　浸泡240 d后0.01 mol/L Na_2SO_4 pH=1, 3, 7, 9溶液物理参数柱状图

Fig.2 Histograms of physical parameters of 0.01 mol/L Na_2SO_4 pH = 1, 3, 7, 9 after 240 d





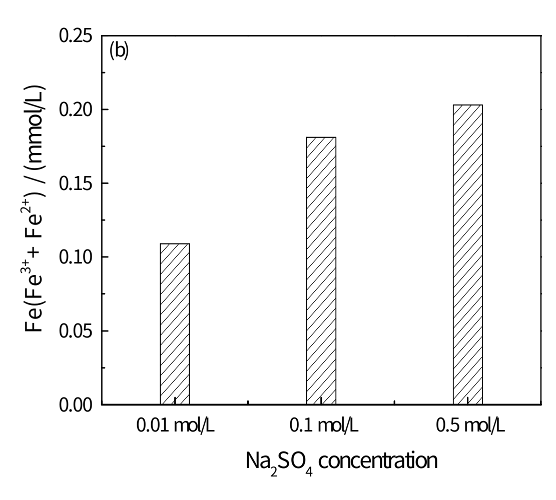
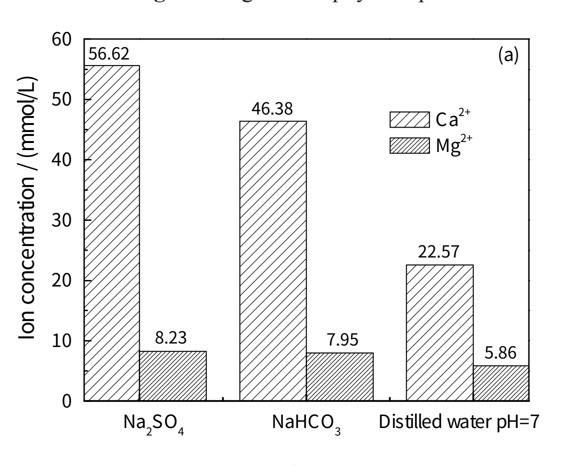


图3 浸泡240 d后0.01, 0.1, 0.5 mol/L Na_2SO_4溶液物理参数柱状图

Fig.3 Histograms of physical parameters of 0.01, 0.1, 0.5 mol/L Na_2SO_4 solution after 240 d



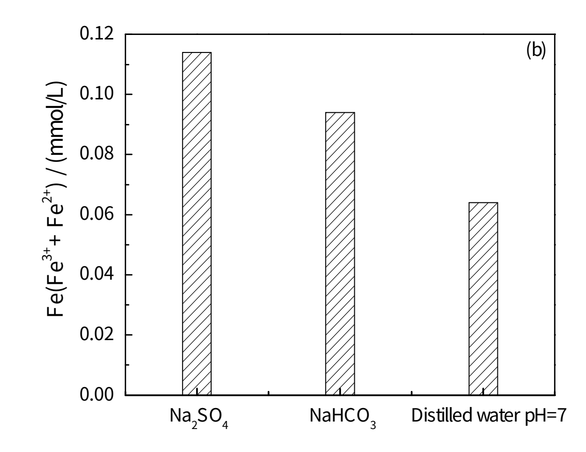
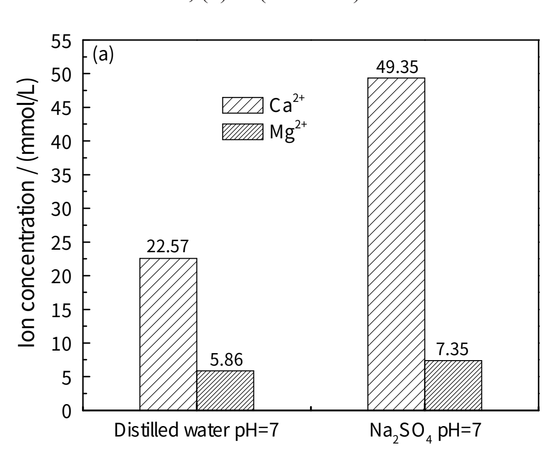


图4 浸泡240 d后0.01 mol/L Na_2SO_4和$NaHCO_3$溶液物理参数的柱状图

Fig.4 Histograms of physical parameters of 0.01 mol/L Na_2SO_4 and $NaHCO_3$ after 240 d, (a) ion concentration, (b) Fe(Fe^{3+}+Fe^{2+})



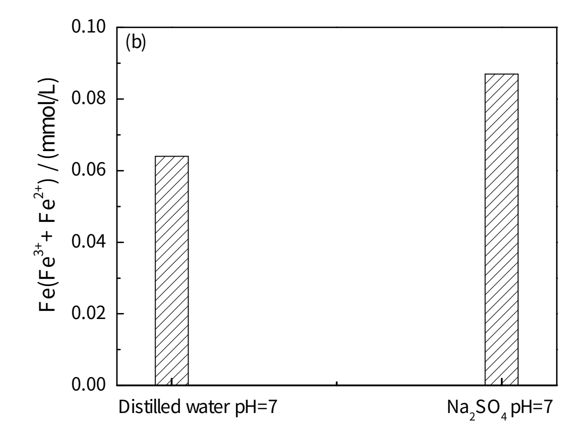


图5 浸泡240 d后0.01 mol/L pH=7.0的Na_2SO_4和蒸馏水溶液物理参数的柱状图

Fig.5 Histograms of physical parameters of 0.01 mol/L, pH=7 Na_2SO_4 and pH=7 distilled after 240 d, (a) ion concentration, (b) Fe(Fe^{3+}+Fe^{2+})

加。这说明, 即使是纯水, 它与岩体间的相互作用不仅有物理作用, 还包括更为复杂的化学作用。中性化学溶液对砂浆也有一定的腐蚀作用, 主要是溶蚀作用。而在SO_4^{2-}溶液中溶出的离子浓度比纯蒸馏水多, 说明SO_4^{2-}离子对砂浆的腐蚀作用比纯蒸馏水强。

2.3 化学腐蚀作用对砂浆力学参数的影响

在微观上化学腐蚀作用表现在试样成分及内部微细观结构的改变, 体现在孔隙率的增大; 而在宏观上主要表现为力学参数的劣化。试样宏观力学参数的劣化, 是其内部微细观结构损伤变化的外部表现;

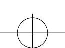


表1 砂浆试样的单轴压缩实验结果

Table1 Experimental results of uniaxial compression of mortar specimens

Immersion time/d	Chemical composition	pH	concentration /mol·L^{-1}	Peak strength /MPa	Peak strain /%	Modulus of elasticity /GPa	U_p/mm
60	Na_2SO_4	1	0.01	30.144	0.325	11.5100	0.631060
120				21.397	0.394	9.1000	1.588681
240				17.442	0.508	7.0889	2.619533
60	Na_2SO_4	3	0.01	33.332	0.289	13.9800	0. 505737
120				30.386	0.307	14.1170	0.917560
240				24.770	0.346	11.1900	1.246416
60	Na_2SO_4	7	0.01	38.699	0.296	15.1200	0. 400540
120				34.157	0.312	14.5200	0. 767590
240				29.239	0.352	11.6120	1.002001
60	Na_2SO_4	9	0.01	39.410	0.249	17.2500	0.205362
120				37.603	0.276	15.9500	0. 402445
240				34.157	0.312	14.4600	0. 757828
60	Na_2SO_4	-	0.1	31.382	0.296	15.6069	0. 949222
120				28.270	0.346	11.5940	1.021670
240				22.929	0.490	8.6754	2.257009
60	Na_2SO_4	-	0.5	30.216	0.327	13.9800	1.108627
120				26.677	0.371	10.9600	1.275958
240				19.562	0.504	7.7829	2.526538
60	$NaHCO_3$	-	0.01	35.867	0.278	15.0800	0. 401552
120				31.382	0.296	14.2300	0. 754660
240				26.971	0.311	11.8134	0. 826915
60	distilled water	7		39.104	0.289	15.4100	0. 352427
120				37.310	0.316	14.4300	0. 574414
240				33.216	0.327	13.3041	0. 773333
Natural state				43.368	0.226	19.2166	0. 003200

而试样的内部损伤是其宏观力学参数劣化的内在原因。这说明: 试样的力学参数的劣化, 与其内部损伤有着密切的关系。对砂浆试样的腐蚀作用越强溶液中溶出的Ca^{2+} 、Mg^{2+}和$Fe(Fe^{3+}+Fe^{2+})$离子浓度越高, 对应试样的力学参数劣化程度越大。

对浸泡60 d、120 d和240 d的砂浆试样进行单轴压缩实验研究, 其试验结果列于表1。

化学腐蚀后砂浆试样的强度参数均有不同程度的劣化, 且其劣化程度具有明显的时间阶段性。而腐蚀后砂浆试样的峰值应变有所增大, 并随着化学腐蚀时间的加长而增大, 即砂浆试样有由脆性向延性转化的趋势。其主要原因是, 化学溶液与砂浆试样之间经过一系列的水化学作用后, 改变了试样的成分及其内部的微细观结构, 导致试样孔隙增大, 使试样变得松软脆弱。同时, 随着腐蚀时间的延长溶液对试样的腐蚀越充分, 最终导致试样的变形特性出现向延性转化的趋势。

对比分析图2-5和表1, 砂浆试样力学参数的劣化程度与溶液溶出的离子浓度之间的一致性比较明显。即溶液对砂浆试样的腐蚀作用越大其对应溶出的Ca^{2+} 、Mg^{2+}和$Fe(Fe^{3+}+Fe^{2+})$离子浓度越大, 试样力学参数的劣化程度越大。

在中性环境下砂浆试样的力学参数有不同程度的降低, 而溶液中Ca^{2+} 、Mg^{2+}和$Fe(Fe^{3+}+Fe^{2+})$离子浓

度却有不同程度的提高。但是与自然状态相比其降低幅度小一些, 即中性环境对砂浆试样存在一定的腐蚀作用, 主要表现为溶蚀作用。SO_4^{2-}溶液溶出的离子浓度及其对应的力学参数劣化程度均大于纯蒸馏水, 说明SO_4^{2-}溶液对砂浆试样的腐蚀程度比纯蒸馏水大。对比发现, 在相同条件下SO_4^{2-}溶液溶出的离子浓度及试样力学参数的劣化程度均大于HCO_3^-离子, 即SO_4^{2-}离子对试样的腐蚀作用比HCO_3^-离子大。

在化学溶液中浸泡后, 砂浆试样的变形特性有由脆性向延性转化的趋势。被水化学溶液腐蚀后, 砂浆试样峰值前塑性变形的平均值列于表1[19, 20]。由表1可见, 经化学溶液浸泡后砂浆试样的塑性变形比自然状态均有所增大。同时, 随着化学腐蚀时间的延长其塑性变形亦有所增加。根据上述的分析, 化学溶液对砂浆试样的腐蚀越严重其塑性变形越大。

对比表1与图6-7, 化学腐蚀后砂浆试样的塑性变形与峰值应变之间有密切的对应关系, 即塑性变形随着峰值应变的增大而增大。其原因是, 化学腐蚀改变了试样的矿物成分及其内部的微细观结构, 使其孔隙率有不同程度的增大。这部分增加的孔隙率被压密而使应力应变关系曲线上的压密段有所增加, 弹性阶段相对减小, 屈服阶段变得越来越明显, 导致峰值应变有所增加; 增加的峰值应变的另一部分, 来自化学溶液对砂浆试样的腐蚀软化作用产生的塑性变形。

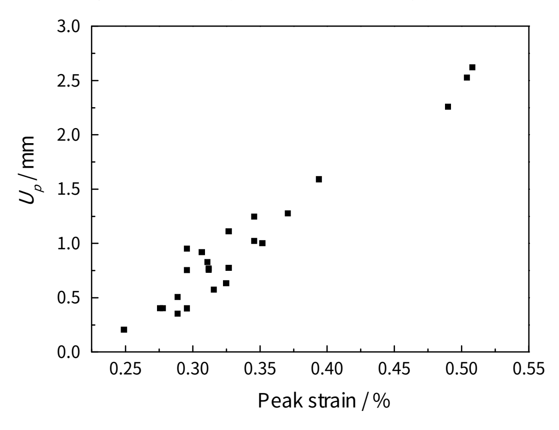


图6 砂浆试样U_p与ε_1的关系曲线

Fig.6 Curves of U_p and ε_1 of mortar specimens

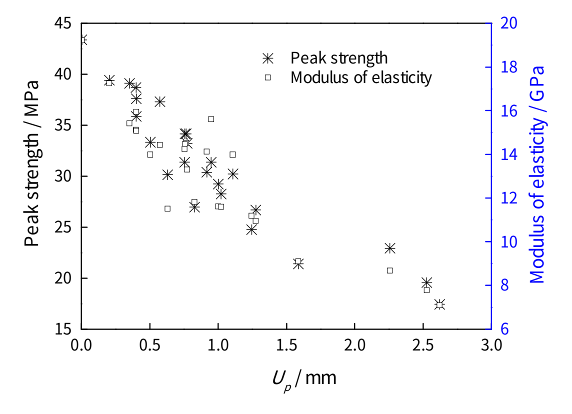
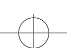


图7 砂浆试样U_p与σ、E的关系曲线

Fig.7 Curves of U_p and σ, E of mortar specimens



综上所述, 砂浆试样力学参数的劣化程度与其内部的化学损伤有密切的关系。化学溶液对试样的腐蚀越严重其内部微细观结构的损伤越大, 试样力学参数的劣化程度越高其峰值应变和塑性变形亦越大。因此, 可用腐蚀后峰值前试样的塑性变形间接反映砂浆试样内部微细观结构的损伤程度。

2.4 砂浆试样孔隙率及其纵波波速的变化规律

在实验室直接量测试样的孔隙率比较困难。而大量研究发现, 试样的弹性波速对其内部孔隙的变化情况非常敏感, 试样内部的孔隙越发育其损伤越大, 试样的纵波波速越小。因此, 可用纵波波速间接地测定试样的孔隙率。可以测试同一试样在不同化学腐蚀时间段内纵波波速的, 不会产生损伤, 从而得到不同腐蚀时间段内的孔隙率。

根据费马原理,

$$\frac{1}{\nu_{p(t)}} = \frac{1-n_{(t)}}{\nu_m} + \frac{n_{(t)}}{\nu_f} \tag{1}$$

式中$n_{(t)}$为化学腐蚀t(d)后试样的孔隙率, $\nu_{p(t)}$为化学腐蚀t(d)后试样的纵波波速(m/s), ν_m为试样颗粒骨架的纵波波速(m/s), ν_f为试样内部孔隙中溶液的纵波波速(m/s)。

由式(1)可得

$$n_{(t)} = a/\nu_{p(t)} + b \tag{2}$$

其中

$$a = \nu_m \nu_f/(\nu_m - \nu_f),\ b = -\nu_f/(\nu_m - \nu_f) \tag{3}$$

但是应用式(1)-(3)的前提条件是ν_m在整个化学腐蚀的过程中可以当做一个常数, 即: 化学腐蚀并没有使岩性发生质的变化。而受同一种化学溶液腐蚀的试样, 其内部孔隙中溶液的性质相同, 即ν_f是个常值。将ν_m和ν_f两个常值代入式(3)中可以计算出a、b。因此, 对于式(2), 试样的孔隙率只是其纵波波速的函数。

由于化学溶液相对较稀, 可将试样内部孔隙中溶液的纵波波速ν_f视为是溶液的纵波波速, 即ν_f = 1500 m/s; 在干燥条件下试样内部的孔隙均为空气, 即ν_f =334 m/s。依据文献[18]和比重瓶法测得试样的颗粒密度。综合这两方面考虑, 取ν_m =5300 m/s。可无损伤测量不同化学腐蚀时间段内的纵波波速,

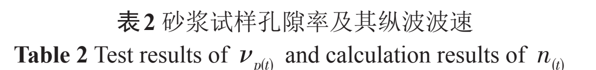


表2 砂浆试样孔隙率及其纵波波速

Table 2 Test results of $\nu_{p(t)}$ and calculation results of $n_{(t)}$

Immersion time/d	Chemical composition	pH	Concentration /mol·L^{-1}	$n_{(0)}$ /%	$n_{(t)}$ /%	a /%	$\nu_{p(0)}$ /%	$\nu_{p(t)}$ /%	b /%	D
60	Na_2SO_4	1	0.01	8.66	10.18	17.64	3749	3565	4.91	0.0167
120				7.85	9.70	23.58	3854	3621	6.05	0.0201
240				8.37	10.62	26.76	3785	3516	7.11	0.0245
60	Na_2SO_4	3	0.01	8.25	9.23	11.82	3801	3678	3.24	0.0106
120				8.27	9.57	15.72	3798	3636	4.27	0.0142
240				8.50	10.01	17.77	3769	3585	4.88	0.0165
60	Na_2SO_4	7	0.01	8.37	9.28	10.87	3786	3672	3.01	0.0099
120				8.06	9.21	14.27	3826	3680	3.82	0.0125
240				8.51	9.86	15.94	3768	3602	4.41	0.0148
60	Na_2SO_4	9	0.01	8.38	9.12	8.81	3784	3691	2.46	0.0081
120				8.16	9.09	11.38	3813	3695	3.09	0.0101
240				8.50	9.57	12.66	3769	3636	3.53	0.0118
60	Na_2SO_4	-	0.1	8.02	9.32	16.14	3831	3667	4.28	0.0141
120				8.48	10.19	20.24	3772	3564	5.51	0.0187
240				8.14	9.99	22.80	3816	3587	6.00	0.0202
60	Na_2SO_4	-	0.5	7.91	9.28	16.86	3846	3676	4.42	0.0149
120				8.42	10.24	21.60	3779	3558	5.85	0.0199
240				7.79	9.76	25.29	3862	3614	6.42	0.0214
60	$NaHCO_3$	-	0.01	8.51	9.45	10.98	3767	3651	3.08	0.0102
120				9.42	10.62	12.73	3654	3515	3.80	0.0132
240				8.09	9.41	16.28	3822	3656	4.34	0.0143
60	distilled water	7		8.67	9.47	9.26	3747	3648	2.64	0.0088
120				8.31	9.22	10.90	3793	3679	3.01	0.0099
240				8.23	9.17	11.44	3804	3685	3.13	0.0103

Note: $a=(n_{(t)}-n_{(0)})/n_{(0)}\times 100\%$, $b=(\nu_{p(0)}-\nu_{p(t)})/\nu_{p(0)}\times 100\%$. $n_{(0)}$ and $n_{(t)}$ are the porosity of mortar specimens before and corrosion, respectively. $\nu_{p(0)}$ and $\nu_{p(t)}$ are the velocity of longitudinal of mortar specimens before and corrosion, respectively.

根据式(2)和式(3)计算试样相应腐蚀时间段内的孔隙率, 结果列于表2。

由图8和图9可见, 随着试样孔隙率的增大其纵波波速却呈现不程度的降低, 试样孔隙率与其纵波波速之间存在明显的一致性。因此, 可用砂浆试样纵波波速的变化反映化学腐蚀后其内部孔隙率的变化, 以及其内部微细观结构损伤程度, 同时, 也说明本试验所得数据是合理可靠的。

对比表1、表2和图10, 化学腐蚀后试样内部的孔隙均有所增大, 其内部微细观结构的损伤程度加剧。这引起试样弹性波速发生不同程度的劣化, 宏观上表现为试样力学参数的降低, 而其塑性变形却有所增加。试样峰值前的塑性变形, 随着其内部微细观结构损伤的增加而增大。根据上述分析, 依据砂浆试样峰前的塑性变形描述其内部微细观结构的损伤, 是合理的。

3 化学侵蚀后损伤变量的定量化理论分析

3.1 损伤变量

化学腐蚀后试样微细观结构发生不同程度的损伤, 引起试样内部孔隙的增大。基于孔隙率变化来

定义损伤变量，以反映化学腐蚀引起的试样内部微细观结构化学损伤程度。

$$D=\frac{n_{(t)}-n_{(0)}}{1-n_{(0)}}=1-\frac{1-n_{(t)}}{1-n_{(0)}} \tag{4}$$

式中 $n_{(0)}$ 为砂浆试样腐蚀前的孔隙率；$n_{(t)}$ 为砂浆试样腐蚀后的孔隙率。

3.2 化学溶液对试样物理力学特性的影响

经过水化学溶液浸泡后砂浆试样的矿物成分、内部的孔隙和裂隙等发生变化，引起其内部微细观结构的化学损伤。而在宏观上，试样的物理力学参数呈现劣化现象。按式(4)计算出不同水化学溶液下试样的损伤度，结果列于表2。化学腐蚀后砂浆试样的物理力学参数与化学损伤变量之间的关系，如图11-13所示。

对图11-13进行回归分析，得

$$\left.\begin{aligned}
U_p&=0.185D-0.00083 & R^2&=0.9383\\
\varepsilon_1&=0.2242\ln D+1.3933 & R^2&=0.9437\\
b&=4.2481\ln D+22.5077 & R^2&=0.9789\\
\sigma&=60.7277e^{-70.922D} & R^2&=0.9223\\
E&=-909.091D+22.273 & R^2&=0.9304
\end{aligned}\right\} \tag{5}$$

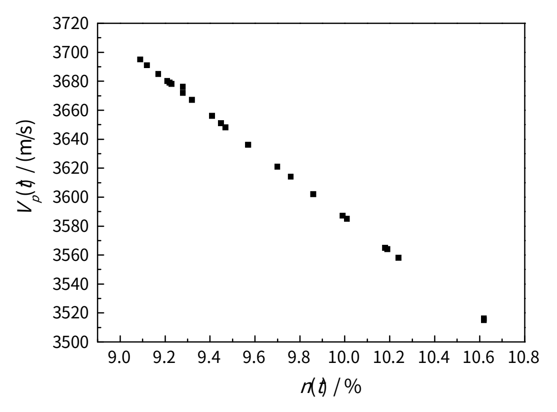


图8 腐蚀后砂浆试样的 $V_{p(t)}$ 与 $n_{(t)}$ 关系曲线

Fig.8 Curves of $V_{p(t)}$ and $n_{(t)}$ of mortar specimens

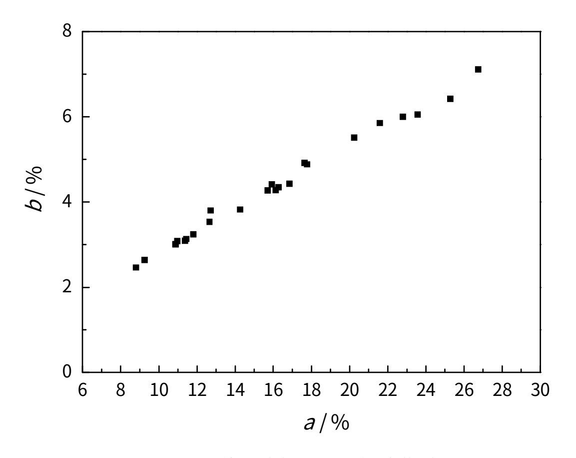


图9 砂浆试样 b 与 a 关系曲线

Fig.9 Curves of b and a of mortar specimens

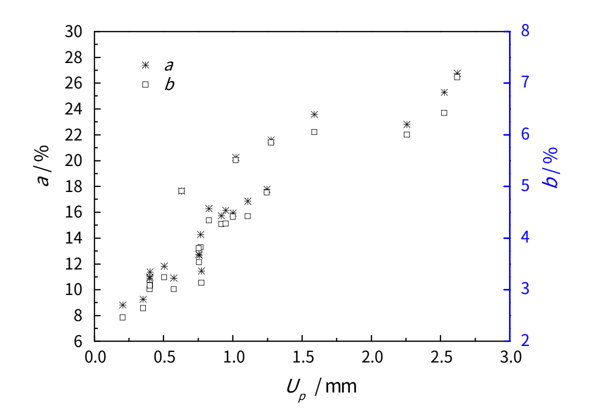


图10 U_p 与孔隙率变化率 a、纵波波速变化率 b 的关系曲线

Fig.10 Curves of U_p and a, b of mortar specimens

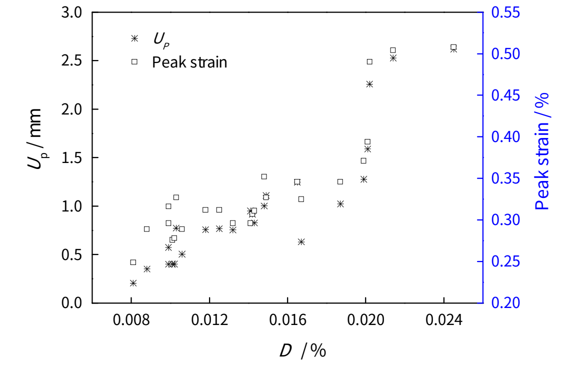


图11 D 与塑性变形 U_p、ε_1 的关系曲线

Fig.11 Curves of D and U_p, ε_1 of mortar specimens

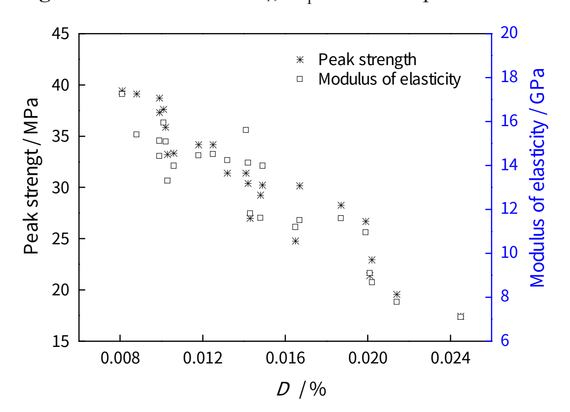


图12 D 与峰值强度 σ、E 的关系曲线

Fig.12 Curves of D and σ, E of mortar specimens

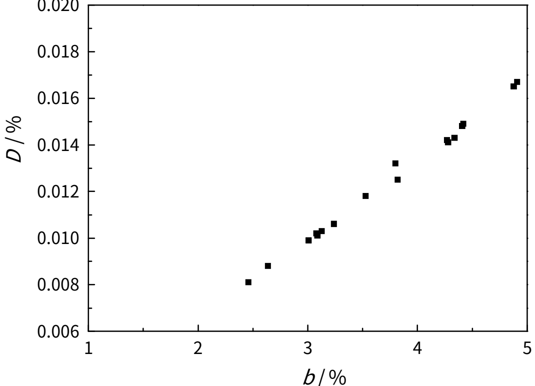


图13 D 与纵波波速变化率 b 的关系曲线



Fig.13 Curves of D and b of mortar specimens

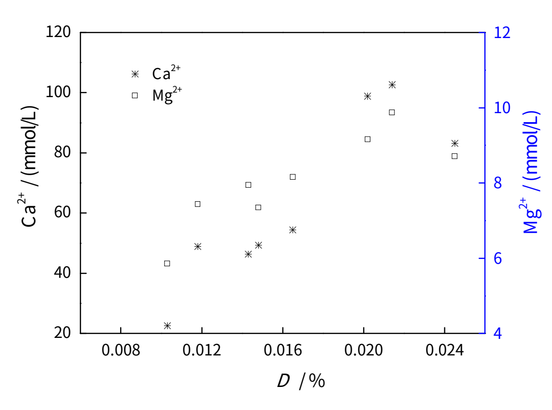


图14 D与溶出的Ca^{2+}、Mg^{2+}离子浓度的关系曲线
Fig.14 Curves of D and Ca^{2+}, Mg^{2+} of mortar specimens

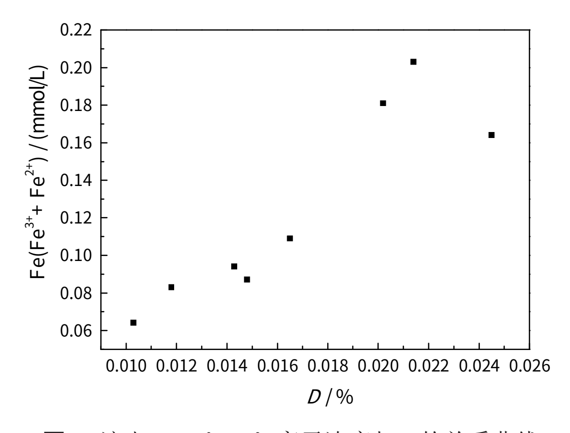


图15 溶出$Fe(Fe^{3+}$、$Fe^{2+})$离子浓度与D的关系曲线
Fig.15 Curves of D and $Fe(Fe^{3+}, Fe^{2+})$ of mortar specimens

从式(5)可以看出, 化学腐蚀后试样内部的损伤程度有所增大。同时, 随着损伤的增加试样的峰值强度、弹性模量逐渐减小, 而试样的峰值应变、塑性应变和腐蚀后纵波波速变化率均呈现不同程度的增加。这进一步证明, 随着化学腐蚀时间的推移化学溶液对试样腐蚀的累积效应导致其物理力学参数的劣化。

图14-15给出了化学溶液溶出的离子浓度与损伤变量之间关系曲线。由表1、表2与图14-15可见, 化学溶液对试样的腐蚀作用越强溶液中溶出的离子浓度越大, 试样的内部损伤越大, 引起其孔隙率的增加以及纵波波速的降低, 导致砂浆试样力学参数的劣化程度越大。这些结果说明, 试样的物理参数或溶液的化学参数与其力学参数之间有密切的关系。

4 结　论

1. 不同的化学溶液对砂浆的腐蚀作用不同, 腐蚀后砂浆试样的强度参数均呈现不同程度的劣化, 且其劣化程度有明显的时间阶段性; 而其峰值应变与塑性变形却有所增加, 并随着腐蚀时间的加长而有所增大, 即试样的变形特性有由脆性向延性转化的趋势。

2. 在相同的条件下, 化学溶液对试样的腐蚀越严重溶液中溶出的离子浓度越高则试样的内部损伤越大, 使其孔隙率的增加以及纵波波速的降低, 导致砂浆试样力学参数的劣化程度越大。这说明, 试样的物理参数或溶液的化学参数与其力学参数之间有密切的关系。

3. 化学腐蚀后砂浆试样的塑性变形与峰值应变之间有密切的关系, 即塑性应变随着峰值应变的增大而增大。化学腐蚀导致试样峰值前的变形有所增加, 一部分来自化学腐蚀引起试样孔隙增大的压缩变形, 另一部分来自溶液对试样腐蚀软化产生的塑性变形。

4. 化学腐蚀后试样孔隙率与其纵波波速之间有明显的一致性, 可用砂浆试样纵波波速的变化反映其内部微细观结构损伤程度; 用无损伤方法测试同一砂浆试样在不同腐蚀时间段内的纵波波速, 可得到不同时间段内的孔隙率。

5. 砂浆试样的化学损伤程度与其物理力学参数之间的一致性比较明显, 说明用基于孔隙率的损伤变量定量描述试样内部微细观结构的化学损伤是合理的。

6. 化学腐蚀后试样的峰值强度与损伤变量之间呈指数关系, 其弹性模量、塑性变形与损伤变量之间符合线性关系, 其峰值应变、纵波波速变化率与损伤变量符合对数关系。

参 考 文 献

1 N. I. Fattuhi, B. P. Hughes, The performance of cement paste and concrete subjected to sulphuric acid attack, Cement and Concrete Research, **18**(4), 545(1988)

2 L. H. Kong, G. James, Concrete deterioration due to acid precipitation, ACI Materials Journal, **84**(2), 110(1987)

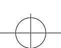
3 S. Chandra, Hydrochloric acid attack on cement mortar an analytical study, Cement and Concrete Research, (18), 193(1988)

4 K. Attiogbe, S. H. Rizkalla, Response of concrete to sulfuric acid attack, ACI Materials Journal, (85), 481(1988)

5 XIE Shaodong, ZHOU Ding, YUE Qixian, LIU Huiling, Influence of simulated acid rain on strength, crystal and pore structures of sand-lime slurry, Acta Scientiae Circum Stantiae, **17**(l), 25(1997)
(谢绍东, 周　定, 岳齐贤, 刘慧玲, 模拟酸雨对砂浆强度、物相和孔结构影响的研究, 环境科学学报, **17**(l), 25(1997))

6 ZHOU Ding, XIE Shaodong, YUE Qixian, Study on the influence of simulated acid rain on sand-lime slurry, China Environmental Science, **16**(1), 20(1996)
(周　定, 谢绍东, 岳奇贤, 模拟酸雨对砂浆影响的研究, 中国环境科学, **16**(1), 20(1996))

7 HUO Runke, LI Ning, ZHANG Haobo, Experimental study on physical characteristics of mortar subjected to hydrochloric acid attack, Rock and Soil Mechanics, **27**(9), 1541(2006)



(霍润科, 李 宁, 张浩博, 酸性环境下类砂浆材料物理性质的试验研究, 岩土力学, **27**(9), 1541(2006))

8 HUO Runke, LI Ning, LIU Handong, Analysis of characteristic of longitudinal wave of mortar subject to hydrochloric acid attack, Rock and Soil Mechanic, **26**(4), 608(2005)
(霍润科, 李 宁, 刘汉东, 酸性环境下类砂岩材料波速特性分析, 岩土力学, **26**(4), 608(2005))

9 NING Baokuan, ZHENG Nan, CHEN Sili, LIN Siyuan, Compressive strength of cement mortar under erosion of SO_4^{2+}、HCO_3^-, Journal of Shenyang University of Technology, **30**(4), 477(2008)
(宁宝宽, 郑 楠, 陈四利, 林思源, SO_4^{2+}、HCO_3^-侵蚀作用下水泥砂浆的抗压强度, 沈阳工业大学学报, **30**(4), 477(2008))

10 ZHENG Nan, Experimental study for Cement Mortar's Mechanical Capability under Environment Erosion, PhD Thesis (Liaoning, Shengyang University of Technology, 2008)
(郑 楠, 环境侵蚀下水泥砂浆力学性能的试验研究, 博士学位论文(辽宁, 沈阳工业大学, 2008))

11 YANG Kai, LIU Jiang, SHI Zailing, LI Beixing, Research on the properties of mortar under strong acidic-environment, Concrete, **34**(2), 113(2011)
(杨 凯, 刘 江, 施载玲, 李北星, 强酸性环境下砂浆性能变化研究, 混凝土, **34**(2), 113(2011))

12 YANG Kai, ZHOU Mingkai, LI Beixing, TANG Kai, Study on the acid resistance of different cement mortar, Cement Guide for New Epoch, (2), 3(2011)
(杨 凯, 周明凯, 李北星, 唐 凯, 不同水泥砂浆的耐酸性研究, 新世纪水泥导报, (2), 3(2011))

13 CHEN Mengcheng, XIA Feng, WANG Kai, LUO Rui, Effect acid rain on surface damage of cement mortars, Concrete, (6), 112(2014)
(陈梦城, 夏 峰, 王 凯, 罗 睿, 酸雨对水泥砂浆表面腐蚀损伤的影响, 混凝土, (6), 112(2014))

14 SONG Zhigang, ZHANG Xuesong, Experimental study of Mortar under Corrosion in Sulfuric Acid, Journal of Building Materials, **15**(2), 163(2012)
(宋志刚, 张雪松, 稀硫酸侵蚀砂浆的试验研究, 建筑材料学报, **15**(2), 163(2012)

15 HUO Runke, Experimental research on progressive and deteriorative characteristics of sandstone and mortar materials subjected to hydrochloric acid corrosion, PhD Thesis(Shanxi, Xi'an University of Technology, 2006)
(霍润科, 酸性环境下砂浆、砂岩材料的受酸腐蚀过程及其基本特性劣化规律的试验研究, 博士学位论文(陕西, 西安理工大学, 2006))

16 H. Grube, W. Rechenberg, Durability of concrete structures in acidic water, Cement and Concrete Research, (19), 783(1989)

17 H.T. CAO, L. Bucea, A. Ray, S. Yozghatlian, The effect of cement composition and pH of environment on sulfate resistance of Portland cements and blended cements, Cement and Concrete Composites, **19**(2), 161(1997)

18 Hydrological and Geophysical Exploration Compilation Group of Changchun Geology Institute, *Geophysical Exploration Tutorial of Hydrological Geology and Engineering Geology*(Beijing, Geological Publishing House, 1981)
(长春地质学院水文物探编写组, 水文地质工程地质物探教程(北京, 地质出版社, 1981))

19 YANG Shengqi, XU Weiya, SU Chengdong, Study of the deformation failure and energy properties of rock specimen in uniaxial compression, ACTA Mechanics Solida Sinica, **27**(2), 213(2007)
(杨圣奇, 徐卫亚, 苏承东, 岩样单轴压缩变形破坏与能量特征研究, 固体力学学报, **27**(2), 213(2007))

20 YOU Mingqing, *Rock Specimen Strength and Deformation and Failure Process* (Beijing, Geological Publishing House, 2000)
(尤明庆, 岩石试样的强度及变形破坏过程(北京, 地质出版社, 2000))

